

Basis Quantum Monte Carlo 法における 波動関数の構造

— 1次元調和振動子系の解析 —

八 木 徹*

要 約

基底関数を用いた量子モンテカルロ法である Basis Quantum Monte Carlo (BQMC) 法により得られる波動関数の構造を解析した。BQMC 法においては、計算対象とする系の節面情報を与えることなしに、節面を持つ波動関数の形状を正しく求めることができた。また、波動関数から得られる Quantum Force や Local Energy についても計算を行った。厳密解との比較を行い、いずれの量も BQMC 法で正しく計算されることを確認した。

キーワード：量子モンテカルロ法, Basis Quantum Monte Carlo, 1次元調和振動子, 波動関数, Quantum Force, Local Energy

1. はじめに

量子モンテカルロ法は、多電子系の電子状態を求める手法として、これまでに様々な改良発展がなされている [1-5]。特に Fixed-node 近似を用いた拡散量子モンテカルロ法は、さまざまな系に適用され、現在広く用いられている手法である。原子や分子のエネルギーを求めることが可能であり、その精度も大きく改良されている。しかし、拡散量子モンテカルロ法では、系の波動関数を求めることが一般に困難である。

Öksüz によって提唱された Basis Quantum Monte Carlo (BQMC) 法は、基底関数を用いた量子モンテカルロ法である [6-11]。この方法では、反対称化された基底関数を導入して、その線形結合をとることにより波動関数を表わしている。このため、フェルミ粒子の反対称性が自然な形で

理論に含まれ、Fixed-node 近似を用いることなく多電子系の電子状態を求めることができる。さらに、モンテカルロ計算の結果から、反対称化基底関数で展開された波動関数の展開係数を求め、系の波動関数を求めることも可能である。また、この波動関数をガイド関数として Importance Sampling を実行し、より精度の高い BQMC 計算を行うことが重要である [11]。

しかし BQMC 法の結果から、具体的に波動関数を求めた例は未だない。そのため本論文では、BQMC 波動関数の構造を解析することを目的とした。計算対象は、同スピンをもつ 2 個のフェルミ粒子が 1 次元の調和振動子ポテンシャル内にある系とした。この系に対する BQMC 計算を行い、得られた分布から波動関数を求めて解析を行った。また、この波動関数から Quantum Force と Local Energy を求めた。それぞれの量について厳密解との比較を行い、その妥当性について検討した。これらは BQMC 法の精度を向上させるための Importance Sampling を実施する際に必要な

2011 年 11 月 30 日受付

* 江戸川大学 情報化学科専任講師 情報化学

量として非常に重要なものとなる。

2. BQMC 法

BQMC 法では、はじめに空間を間隔 b の等間隔格子に分割し、格子上の点 x_j を中心とした基底関数として以下を導入する [6, 7]。

$$\varphi_j(x) = \exp\left(-\frac{(x-x_j)^2}{2b^2}\right) \quad (1)$$

(1)式はガウス型の関数であり、中心 x_j を離れると急速に減衰する形となっている。次にこの関数を元にして反対称化された基底関数として次式を定義する。

$$\varphi_i(x^{(1)})\varphi_j(x^{(2)}) - \varphi_j(x^{(1)})\varphi_i(x^{(2)}) \quad (2)$$

ここで $x^{(1)}$ と $x^{(2)}$ は、それぞれの粒子の座標を表す。格子の位置を表す添え字と区別するために、粒子の番号を上付き文字で表している。

(2)式の反対称化基底関数を用いて系の波動関数を次式で表す。

$$\Psi = \sum_{i>j} c_{ij} [\varphi_i(x^{(1)})\varphi_j(x^{(2)}) - \varphi_j(x^{(1)})\varphi_i(x^{(2)})] \quad (3)$$

ここで、和の制限 $i > j$ は、基底関数の重複を避けるためのものであり、具体的には $-\infty < x^{(1)} < x^{(2)} < \infty$ となるようにとる。(3)式の波動関数を用いて BQMC 法は記述される。

BQMC 法の実際のシミュレーションは以下の繰り返し式をもとに実施する。

$$\begin{aligned} \mathbf{U}'\mathbf{L}\mathbf{d}(t) &= \mathbf{U}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S}\mathbf{L}\mathbf{d}(t) \\ &= \mathbf{d}(t+1) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{d}(t)$ は時刻 t における状態を表わし、

$$\mathbf{d}(t) = \sum_{m>n} c_{mn}(t) [\varphi_i(x_k)\varphi_j(x_l) - \varphi_j(x_k)\varphi_i(x_l)] \quad (5)$$

である。 \mathbf{d} はモンテカルロシミュレーションの中で時間発展する状態であり、(3)式の波動関数と同一ではないが、対応するものである。

\mathbf{U} は粒子の拡散を表わす項であり、2粒子1次元の系では、

$$\begin{aligned} U_{kl,mn} &= \left(\frac{b^2}{2\pi\tau}\right) e^{-(x_m-x_k)^2/2\tau} e^{-(x_n-x_l)^2/2\tau} \\ &\times [1 - e^{-(x_k-x_l)(x_m-x_n)/\tau}] \end{aligned} \quad (6)$$

となる。ここで τ は虚数時間であり、実際のシミュレーションにおいては、微小な時間ステップとして扱われる。(6)式は (x_m, x_n) にある粒子の組が (x_k, x_l) に移動する確率となっている。一般的な拡散項のほかに、フェルミ孔項と呼ばれる因子がかかっている。このフェルミ孔項は、粒子が同じ位置を占める確率がゼロとなるように機能しており、フェルミ粒子の性質を反映する項となっている。

この \mathbf{U} は、 \mathbf{d} における和の制限 ($m > n$) のために規格化されていない。しかし \mathbf{U} は遷移確率を表すため規格化する必要がある。そのため、次式を用いて \mathbf{U} の規格化を行う。

$$S_{kl,mn} = \left(\sum_{m>n} U_{kl,mn}\right) \delta_{km} \delta_{ln} \quad (7)$$

\mathbf{S} の因子で割った \mathbf{U} を改めて \mathbf{U}' と置き、BQMC 法の遷移確率を与える項とする。

(3)式の \mathbf{L} は配置の生成・消滅を表わす分岐項であり、次式で与えられる。

$$L_{kl,mn} = \exp(-\tau(V(x_k, x_l) - E_T)) \delta_{km} \delta_{ln} \quad (8)$$

ここで、 V はフェルミ粒子の座標に依存して決まるポテンシャルである。 \mathbf{U} の規格化のために挿入された因子 \mathbf{S} をキャンセルするように、 \mathbf{L} に \mathbf{S} をかけ、これを改めて \mathbf{L}' と置く。

BQMC 法では、(4)の繰り返しを行うモンテカルロシミュレーションを実行し、配置の分布を求めることができる。その分布を元に、波動関数を計算することとなる。

次に、BQMC 法で得られる波動関数を、Importance Sampling の重み付けを表すためのガイド関数として利用することを考える。Importance Sampling を実施する際には、Quantum

Force と Local Energy が必要となるが、これらはすべてガイド関数から求められる。BQMC 法で得られた波動関数をガイド関数 Ψ_G として用いて、Quantum Force は以下の式で表される。

$$\mathbf{F}_Q = (F_Q^{(1)}(x^{(1)}, x^{(2)}), F_Q^{(2)}(x^{(1)}, x^{(2)})) \quad (9)$$

$$F_Q^{(i)} = 2 \frac{\frac{\partial}{\partial x_i} \Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)})}{\Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)})} \quad (10)$$

ただし i は 1 または 2 のいずれかの値をとるものとする。Local Energy は、

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{\hat{H}\Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)})}{\Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)})} \\ &= \frac{-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)})}{\Psi_G(x^{(1)}, x^{(2)})} \\ &\quad + V(x^{(1)}, x^{(2)}) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。

(9) から (11) 式を用いて Quantum Force と Local Energy が求められる。

本論文では、BQMC 法から求める波動関数は、格子上的各点で得られる数値波動関数とした。このため、(9) および (10) 式の微分は数値的に行い、各格子点上での諸量を求めた。

3. シミュレーションの条件

相互作用をせず、並行スピンの関係にある 2 つのフェルミ粒子が、次式で示す 1 次元の調和振動子ポテンシャル内に存在する系のシミュレーションを行った。

$$V(x^{(1)}, x^{(2)}) = \frac{1}{2} (|x^{(1)}|^2 + |x^{(2)}|^2) \quad (12)$$

格子間隔としては、 $b = 0.1$ (a.u.) を用いた。また、格子間隔 b と τ は $\tau = 3b^2$ の関係にあるとし [6, 7], $\tau = 0.03$ とした。粒子の初期配置はランダムに作成し、十分な平衡化の後に 1×10^6 ,

5×10^6 , 1×10^7 および 5×10^7 ステップの 4 通りのシミュレーションを行った。ステップ毎に、2 つの粒子の位置 $(x^{(1)}, x^{(2)})$ で定まる配置の座標を求め、これを平均することで、配置の分布を求めた。

4. 結果と考察

4.1 厳密解

BQMC 法で得られた波動関数と Quantum Force および Local Energy は、その妥当性を解析するために厳密解との比較を行った。シミュレーションを行ったものと同じ系の波動関数の厳密解は、次式で与えられる。

$$\Psi(x^{(1)}, x^{(2)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_0(x^{(1)})u_1(x^{(2)}) - u_1(x^{(1)})u_0(x^{(2)})) \quad (13)$$

$$u_0(x) = \left(\frac{1}{\pi a^2}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right) \quad (14)$$

$$u_1(x) = \left(\frac{4}{\pi a^2}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right) \frac{x}{a} \quad (15)$$

ここで a は、長さの次元を持つ量で、

$$a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (16)$$

である。 m は粒子の質量、 ω は調和振動子の角振動数に対応する量であり、 \hbar はプランク定数を 2π で割った量である。本論文で対象とする系では、(12) 式の調和振動子を用い、原子単位を用いるため、 $a = 1$ となる。

(13) 式の波動関数を用いると Quantum Force は

$$F_Q^{(1)}(x^{(1)}, x^{(2)}) = -2 \frac{x^{(1)}x^{(2)} - x^{(1)}x^{(1)}}{x^{(2)} - x^{(1)}} \quad (17)$$

$$F_Q^{(2)}(x^{(1)}, x^{(2)}) = -2 \frac{x^{(2)}x^{(2)} - x^{(1)}x^{(2)}}{x^{(2)} - x^{(1)}} \quad (18)$$

となる。

また、(13)式がシュレーディンガー方程式の固有関数であるため、Local Energy は固有値と一致し、座標に依存せず、いたるところで $E_L = 2.0$ となる。

4.2 BQMC 法の結果

配置の平均分布は 1×10^6 , 5×10^6 , 1×10^7 および 5×10^7 ステップの 4 通りのシミュレーションから求めたが、以下の議論において特に指定しないかぎり 1×10^7 ステップの結果についてのみ示す。

BQMC 法により得られた配置の分布を図 4-1 に示す。この図では、2 個のフェルミ粒子の x 座標 ($x^{(1)}, x^{(2)}$) をそれぞれ横軸と縦軸にとり、粒子の分布をプロットしている。分布は 10^7 ステップの平均から得られたものを示している。

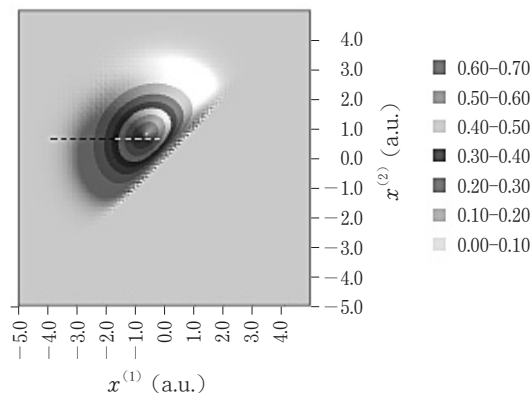


図 4-1 2 個のフェルミ粒子の分布

反対称化された基底関数の和の制限 ($-\infty < x^{(1)} < x^{(2)} < \infty$) のために $x^{(1)} < x^{(2)}$ の領域にのみ粒子が分布する結果が得られている。また、図より $x^{(1)} = x^{(2)}$ の場所には粒子が存在しないことがわかる。さらに、分布が最大となる点は、ポテンシャルの極小点 (0.0, 0.0) からやや離れた地点 (-0.7, 0.7) 付近となっている。これらは、フェルミ粒子が持つ反対称性の効果を取り込んだ結果生じたものである。このようにして得られた分布から、波動関数を求めた。以下においては、詳細な解析を行うために、図 4-1 の破線で示した領域 ($x^{(1)}, 0.0$) 上についての結果を示す。

図 4-2 は、図 4-1 の破線領域の分布と、同じ領域における厳密解の波動関数をプロットした図である。どちらの分布も最大値を 1.0 とした相対値で示している。

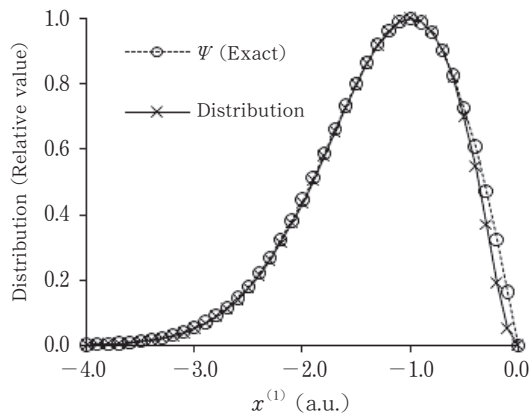


図 4-2 分布と波動関数の比較

図より、波動関数のピーク位置は、両者ともに $x^{(1)} = -1.0$ の点で一致していることがわかる。また、それよりも $x^{(1)}$ が小さい領域についても、シミュレーションで得られた分布と解析解の結果がよく一致している。しかし、節面の近傍である $-1.0 < x^{(1)} < 0.0$ の領域では、両者に差異が生じている。従って、配置の分布そのものが波動関数にはならない。

この差は BQMC 法の繰り返しの式 (4) の規格化定数 S に起因していると考えられる。特に粒子の生成消滅項である L に S がかかっているため、粒子は S によって重みづけられた状態で生成消滅していることになる。

図 4-3 に S の分布を示す。図では 2 粒子間の距離の差 dx に対する S の値をプロットしている。 S の値は粒子間の距離が大きいか場合には 1.0 であり、粒子が近づくとつれて急速に減少して $dx = 0$ では $S = 0$ となる。これは遷移確率である U のフェルミ孔項の寄与から生じる結果となっている。(4)式では、配置の生成消滅を表す L に対して、このような分布を持つ S が重みとなっている。このため、BQMC 法で得られる分布は、図 4-2 に示すように、節面の近傍にて厳密解とのずれが生じる形になる。

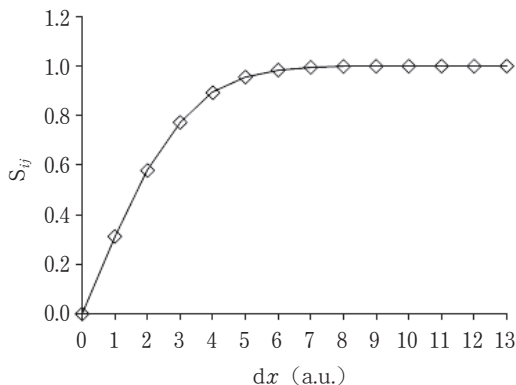


図 4-3 S の分布

図 4-4 は、BQMC 法で得られた分布に $1/S$ を乗じたものと、厳密解の波動関数をプロットした図である。図 4-1 と同様に、分布のピークを 1.0 とした相対値を示している。

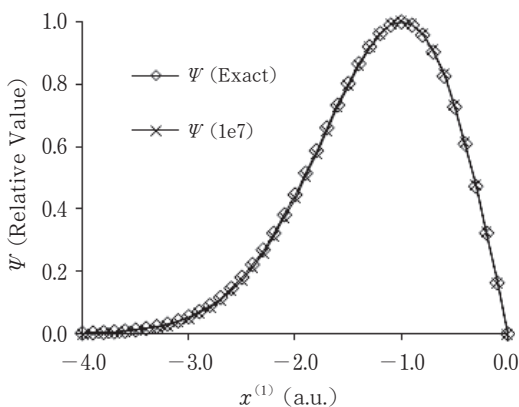


図 4-4 BQMC と厳密解の波動関数

BQMC 法の分布に $1/S$ を乗じることで厳密解の波動関数とよく一致する結果が得られた。以上より、BQMC 法で波動関数を求める際には、シミュレーションで得られた配置の分布に対して、規格化定数 S の補正を行う必要があることがわかる。

図 4-5 と図 4-6 に、BQMC 法で得られた波動関数を用いて求めた Quantum Force を示す。図 4-5 には、粒子 1 にかかる力を、図 4-6 には、粒子 2 にかかる力を示している。両者とも同じ領域 ($x^{(1)}, 0$) の上の値をプロットしている。

図 4-5 より、粒子 1 の受ける Quantum Force

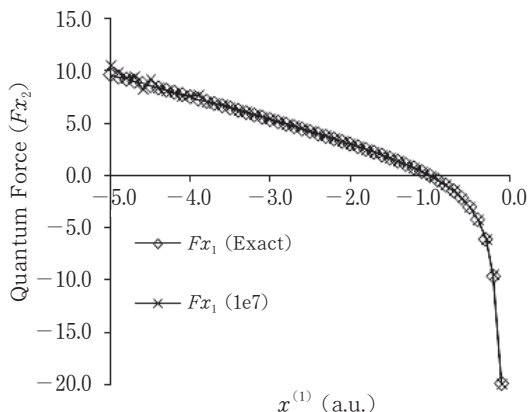


図 4-5 粒子 1 が受ける Quantum Force

は $x^{(1)} = -1.0$ 付近でほぼ 0.0 となり、 $x^{(1)} < -1.0$ では正の値、 $x^{(1)} > -1.0$ では負の値をとり、おおむね単調に減少する形となっている。 $x^{(1)}$ の特に小さな領域では、分布の乱れが生じており、誤差が大きくなっている。

図 4-4 の波動関数の形と比較すると、波動関数のピーク位置である $x^{(1)} = -1.0$ において、力が 0 となり、それ以外の場所ではピークに向かう方向に力が働いていることとなる。これは、ガイド関数の値の大きな領域に粒子を集める力となっていることがわかる。

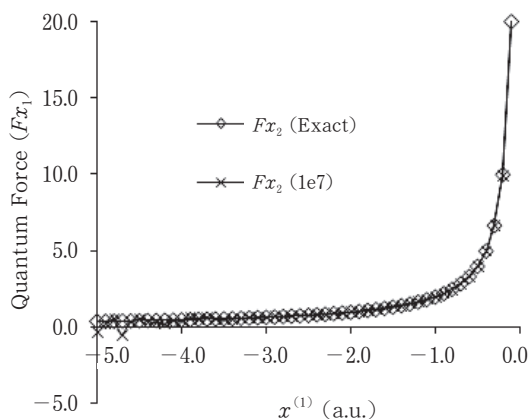


図 4-6 粒子 2 が受ける Quantum Force

図 4-6 より、粒子 2 にかかる Quantum Force は、この領域では全て正の値となっていることがわかる。ここでも $x^{(1)}$ の特に小さな領域では、分布の乱れが生じており、誤差が大きくなって

いる。

図 4-5 と図 4-6 のいずれにおいても、節面近傍では Quantum Force の値が大きく変化し、発散する傾向を持つ。節面の近傍においては、節面から離れる方向に粒子が移動するように力がかかっていることがわかる。

図 4-7 に Local Energy の分布を示す。厳密解の固有値は 2.0 であり、座標の依存性はない。従って Local Energy は、いたるところで 2.0 となる。BQMC 法で得られた Local Energy は、 $x^{(1)} < -4.0$ の領域で値が大きく乱れている。波動関数の裾野に当たる領域は、サンプリング量が減少するため誤差が大きくなることが原因と考えられる。 $x^{(1)} > -3.0$ の領域では誤差が小さくなり、おおむね平坦な分布が得られた。

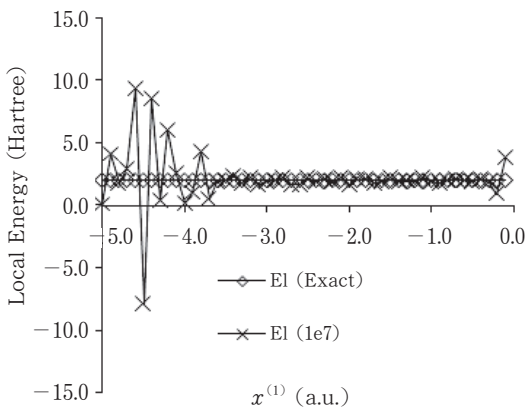


図 4-7 Local Energy の分布

図 4-8 には、 $x^{(1)} > -3.0$ の領域の Local Energy を示している。Local Energy の値は、厳密解である 2.0 の周りで分布していることがわかる。節面の近傍では大きく値がずれているが、これはサンプリングの精度と微分の精度が低下することに起因するものと考えられる。

最後に、Local Energy の精度を評価した。BQMC 法の平均ステップ数を変化させて Local Energy を求め、その誤差を次のようにして求めた。BQMC 法の 1×10^6 、 5×10^6 、 1×10^7 および 5×10^7 ステップのそれぞれの計算で得られた分布を元に、個別に Local Energy の計算を行った。さらに、各結果についての Local Energy の誤差

を見積もるため、厳密解と Local Energy の差の絶対値の平均 ($|dE_L|$) を求めた。平均値は、領域 $(x^{(1)}, 0.0)$ の中で、 $x^{(1)}$ の異なる区間について計算した。区間はそれぞれ $0.0 < x^{(1)} < 3.0$ 、 $0.0 < x^{(1)} < 4.0$ および $0.0 < x^{(1)} < 5.0$ の 3 通りである。

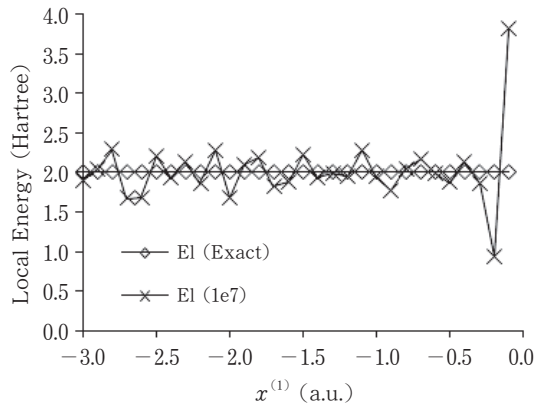


図 4-8 Local Energy の分布 ($-3.0 < x^{(1)} < 0.0$)

表 4-1 に Local Energy の平均誤差を示す。平均する区間が長くなるほど、誤差が大きくなる結果となった。特に $x^{(1)} < -4.0$ を含む区間では誤差が非常に大きくなった。これに対してガイド関数の値が大きな領域 ($-4.0 < x^{(1)} < 0.0$ や $-3.0 < x^{(1)} < 0.0$) では、Local Energy の誤差が小さくなっている。また、いずれの区間においても、波動関数を求める際の BQMC 法のステップ数が多いほど、厳密解との誤差が小さくなるという結果が得られた。これは、平均をとるサンプル数を増やすことで、波動関数の精度が改善できること

表 4-1 Local Energy の平均誤差

	平均区間		
	0.0~3.0 (a.u.)	0.0~4.0 (a.u.)	0.0~5.0 (a.u.)
$ dE_L $ (1e6)*	0.4278	0.8177	3.9039
$ dE_L $ (5e6)*	0.3517	0.5111	2.0528
$ dE_L $ (1e7)*	0.2399	0.3765	1.0057
$ dE_L $ (5e7)*	0.0759	0.1481	0.5230

* 括弧内の数値はそれぞれ、 1×10^6 、 5×10^6 、 1×10^7 および 5×10^7 ステップの分布から求めたことを示す。

を示している。

5. まとめ

BQMC 法を用いた計算を行い、シミュレーションの配置分布から系の波動関数を求めた。また、得られた波動関数を数値微分することにより、Quantum Force と Local Energy の計算を行った。それぞれについて得られた値を厳密解と比較したところ、いずれもよく一致する結果が得られた。

この結果は、BQMC 法において、効率を高めるための Importance Sampling を実施する際に、ガイド関数として BQMC 波動関数が利用できることを示している。

今回求めた BQMC 法の波動関数は、各点で定義される数値関数であった。今後は反対称化基底差関数の結合定数を求めて解析関数を求め、それをガイド関数とした Importance Sampling を実行する。さらにクーロン相互作用をする粒子の系について Importance Sampling 付き BQMC 法を実施していく。

参考文献

- [1] Schaefer H. F., *Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley (1972)
- [2] Lester W. A. Jr., *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Method*, World Scientific (1997)
- [3] Anderson J. B., *J. Chem. Phys.*, Vol. 63, pp. 1499-1503 (1975)
- [4] Reynolds P. J., Ceperley D. M., Alder B. J., and Lester W. A. Jr., *J. Chem. Phys.*, Vol. 77, No. 11, pp. 5593-5603 (1982)
- [5] Umrigar C. J., Nightingale M. P., and Runge K. J., *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, No. 4, pp. 2865-2890 (1993)
- [6] Öksüz I., *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 2, pp. 145-152 (1984)
- [7] Öksüz I., *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 3, pp. 239-249 (1984)
- [8] Öksüz I., *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, No. 11, pp. 5005-5012 (1984)
- [9] Yagi T. and Nagashima U., *J. Comput. Chem. jpn*, Vol. 8, No. 3, pp. 119-126 (2009)
- [10] 八木 徹, 江戸川大学紀要『情報と社会』, 第 20 号, pp. 231 (2009)
- [11] 八木 徹, 江戸川大学紀要『情報と社会』, 第 21 号, pp. 259 (2010)